

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Yoshihito OSAWA et al.

Application No.: TO BE ASSIGNED

Group Art Unit: TO BE ASSIGNED

Filed: July 17, 2003

Examiner:

For: METHOD TO REFINE LUBRICANT FOR A MAGNETIC RECORDING MEDIUM

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith a certified copy of the following foreign application:

Japanese Patent Application No(s). 2002-208873

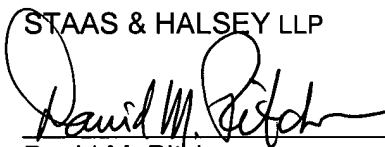
Filed: July 17, 2002

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

By:


David M. Pitcher
Registration No. 25,908

Date: July 17, 2003

1201 New York Ave, N.W., Suite 700
Washington, D.C. 20005
Telephone: (202) 434-1500
Facsimile: (202) 434-1501

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 7月17日

出願番号
Application Number:

特願2002-208873

[ST.10/C]:

[JP2002-208873]

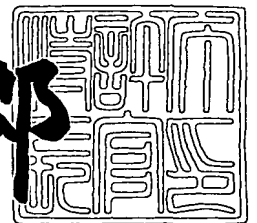
出願人
Applicant(s):

富士電機株式会社

2003年 2月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3009752

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P00191

【提出日】 平成14年 7月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G11B 5/66
G11B 11/00

【発明の名称】 磁気記録媒体用潤滑剤の精製方法

【請求項の数】 11

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

 【氏名】 大澤 芳仁

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

 【氏名】 白井 信二

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

 【氏名】 石川 誠之

【特許出願人】

 【識別番号】 000005234

 【氏名又は名称】 富士電機株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100077481

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 谷 義一

【選任した代理人】

 【識別番号】 100088915

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 和夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100106998

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 傳一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013424

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707403

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気記録媒体用潤滑剤の精製方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 超臨界抽出法により、パーフルオロポリエーテル構造を有する化合物を含む潤滑剤を精製する方法であって、圧力容器内で、所定条件下において超臨界二酸化炭素からなる抽出媒体と前記潤滑剤を接触させ、前記潤滑剤からイオン性不純物を除去することを特徴とする精製方法。

【請求項2】 請求項1に記載の精製方法であって、前記所定条件が、温度60℃、圧力20MPaで得られる超臨界二酸化炭素の密度以下の密度となる温度および圧力であることを特徴とする精製方法。

【請求項3】 請求項1に記載の精製方法であって、前記イオン性不純物が、ナトリウムイオン、カリウムイオン、塩素イオン、 HCO_3 イオン、 HSO_4 イオンおよび硫酸イオンから選択されることを特徴とする精製方法。

【請求項4】 超臨界抽出法により、パーフルオロポリエーテル構造を有する化合物を含む潤滑剤を精製する方法であって、圧力容器内で、所定条件において超臨界二酸化炭素からなる抽出媒体と前記潤滑剤を接触させ、前記潤滑剤から低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物を除去することを特徴とする精製方法。

【請求項5】 請求項4に記載の精製方法であって、前記所定条件が、温度60℃、圧力16MPaで得られる超臨界二酸化炭素の密度以下の密度となる温度および圧力であることを特徴とする精製方法。

【請求項6】 請求項4に記載の精製方法であって、前記低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物が、末端基として CF_3 、 CF_2H および CF_2Cl から選択される基を含むパーフルオロポリエーテル化合物であることを特徴とする精製方法。

【請求項7】 超臨界抽出法により、パーフルオロポリエーテル構造を有する化合物を含む潤滑剤を精製する方法であって、圧力容器内で、第一の条件において超臨界二酸化炭素からなる抽出媒体と前記潤滑剤を接触させ、前記潤滑剤から低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物を除去し、次いで第

二の条件において超臨界二酸化炭素からなる抽出媒体と低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物が除去された潤滑剤を接触させ、イオン性不純物を除去しつつ、パーフルオロポリエーテル潤滑剤を抽出し、これを回収することを特徴とする精製方法。

【請求項 8】 請求項 7 に記載の精製方法であって、前記第一の条件が、温度 60℃、圧力 16 MPa で得られる超臨界二酸化炭素の密度以下の密度となる温度および圧力であり、前記第二の条件が、温度 60℃、圧力 20 MPa で得られる超臨界二酸化炭素の密度以下の密度となる温度および圧力であることを特徴とする精製方法。

【請求項 9】 請求項 7 に記載の精製方法であって、前記低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物が、末端基として CF_3 、 CF_2H および CF_2Cl から選択される基を含む化合物であり、前記イオン性不純物が、ナトリウムイオン、カリウムイオン、塩素イオン、 HCO_3 イオン、 HSO_4 イオンおよび硫酸イオンから選択されることを特徴とする精製方法。

【請求項 10】 請求項 1、4 または 7 に記載の精製方法により精製されたパーフルオロポリエーテル潤滑剤。

【請求項 11】 非磁性基板上に少なくとも非磁性下地層、磁性層、保護層および潤滑層を順次積層した磁気記録媒体であって、該潤滑剤が請求項 10 に記載のパーフルオロポリエーテル潤滑剤であることを特徴とする磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、磁気記録媒体用潤滑剤、その精製方法、および該潤滑剤を使用した磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

固定磁気記録媒体などの記録媒体は、コンピュータなどのデータ記録媒体として汎用的に使用されている。このような固定磁気記録媒体を含む磁気記録装置は、単数もしくは複数の磁気記録媒体の他に、磁気記録媒体駆動機構、磁気ヘッド

駆動機構、磁気ヘッド停止機構、およびデータ転送機構を含んでいる。近年このような磁気記録装置において、高密度化、大容量化、およびデータ転送速度の高速化等の進歩が著しい。

【0003】

また、従来型の固定磁気記録装置は、磁気記録装媒体の回転時に磁気記録ヘッドが浮上し、磁気記録媒体を回転させる回転駆動モータが停止したときに磁気ヘッドが磁気記録媒体表面に接触するコンタクト・スタート・ストップ (CSS) 方式が採用されている。この方式の場合、磁気記録媒体の回転開始時および停止時に、磁気ヘッドは磁気記録媒体表面と摺動し、磁気記録媒体と磁気ヘッドの間に摩擦が生じる。このような摩擦から磁性層を保護するために保護層が設けられており、さらに表面潤滑特性を改善するために潤滑層が設けられている。

【0004】

さらに近年では、磁気記録装置の磁気記録媒体の回転速度は、従来の 5400 min^{-1} (rpm) から $7200 \sim 15000 \text{ min}^{-1}$ へと高速回転化している。その結果、磁気記録媒体表面の潤滑剤が遠心力により外周部へ移動したり、飛散したりするスピンマイグレーション (スピンオフ) 現象も顕在化しつつある。加えて、高速回転時に発生する熱によって潤滑剤が蒸発し、その量が減少してしまうという問題も顕在化しつつある。

【0005】

このスピンマイグレーションによる磁気記録媒体外周部における潤滑層の膜厚の増加は、吸着障害を引き起こす原因となり、また、潤滑剤の蒸発は、潤滑層の膜厚の減少による保護層の摩耗を発生しやすくする。最悪の場合、ヘッドクラッシュを引き起こすことになる。

【0006】

磁気記録媒体の潤滑層は、スピンマイグレーションを抑制するために、保護層表面に均一な膜厚で安定に形成されることが必要である。加えて、潤滑層と保護層の間には、高い密着性および結合性が要求される。この密着性を高めるために、水酸基やピペロニル基などの末端基を持ったパーフルオロポリエーテル系潤滑剤が使用されている。これらは、例えば、アウジモンド社から「Fomblin

Z DOL」、「Fomblin Z TETRAOL」および「AM3001」として市販されている。現在使用されているパーフルオロポリエーテル潤滑剤の多くは、分子量が低すぎると耐熱性に劣ること、逆に、分子量が高すぎると吸着性が高まることから、数平均分子量(Mn)が1000~10000の潤滑剤、より具体的には、2000~4000程度の潤滑剤が使用されている。

【0007】

上述のような潤滑剤は、現在の磁気記録媒体の回転速度に対しては十分な特性を有するが、より高速の回転速度に対してはスピンマイグレーションのような現象に対する耐久性に不安が残る。

【0008】

特開2001-229524号公報には、高分子量で、且つ、分子量分布の狭い潤滑剤を使用することにより、従来の高分子量の潤滑剤の問題点を解消し、併せて保護層との密着性を高めて、スピンマイグレーションに対する耐久性を向上することが開示されている。

【0009】

上記公報では、高分子量の潤滑剤を使用するが、近年では、磁気ヘッドをさらに低浮上化することによる潤滑剤分子の影響も問題となる。すなわち、磁気ヘッドと磁気記録媒体の間の距離が短くなることにより、潤滑剤分子のサイズが磁気ヘッドの浮上に影響を与えることがある。従って、スピンマイグレーションに対する耐性が同じであれば、耐熱性を確保できる範囲内で潤滑剤の分子量は小さい方が好ましい。

【0010】

このように潤滑剤に関しては、分子量、スピンマイグレーション耐性、耐熱性などの観点から更なる改良が必要である。

【0011】

さらに、上記観点からの問題に加えて、市販の潤滑剤には不純物が含まれており、これらの不純物を除去する必要もある。例えば、市販のパーフルオロポリエーテル系潤滑剤には、不純物としてパーフルオロポリエーテルの末端に CF_2Cl 、 CF_3 、 CF_2H 基等を有する不純物が含まれている。これらの末端基は、

水酸基やピペロニル基（パーフルオロポリエーテル系潤滑剤本来の末端基）に比べ極性が弱く、この成分が多いと、分子量が大きくても保護層との密着性や結合性が改善されない。従って、このような不純物を除去する精製方法が求められる。

【0012】

潤滑剤の精製方法としては、例えば特開平5-20673号公報に、GPC法により分子量を制御して精製する技術が開示されている。また、特開平11-199882号公報には、有機溶媒を用いて潤滑剤の分子量を制御して精製する技術が開示されている。有機溶媒により潤滑剤を精製する方法では、極性の高い低分子量の成分が優先的に除去されるため、精製後の潤滑剤では、有機溶媒への溶解度が低い CF_2Cl 、 CF_3 、 CF_2H 基等を末端に有するパーフルオロポリエーテルの比率が増加する可能性がある。また、特開2001-164279号公報には、超臨界流体クロマトグラフィー（SFC）を利用することで末端官能基の比率を高める精製方法が開示されている。この出願では、有機溶媒を使用するより安価であり、GPC法よりも生産性が高いことが述べられているが、SFC法でも一度に処理する量を増やす場合、充填カラムのコストおよび耐久性などが問題となる。

【0013】

また、市販の潤滑剤の不純物として、上記の低極性のパーフルオロポリエーテル以外にイオン性不純物がある。潤滑剤に含まれるイオン性不純物が記録媒体上に存在すると、腐食の原因となる。この腐食により、磁性層に用いられているコバルトなどの金属元素からそのイオンの溶出が誘発され、このコバルトイオン等が触媒となって潤滑層に使用されているパーフルオロポリエーテル分子を分解させる。このため、イオン性不純物はできる限り除去することが好ましい。

【0014】

このように、パーフルオロポリエーテルの合成時に含まれることとなるイオン性不純物を除去することも必要である。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、潤滑特性に優れ、長期間の使用に対し安定性の高い、磁気記録媒体に使用可能な潤滑剤の精製方法を提供することを目的とする。さらに、本発明では、該精製方法により、潤滑特性に優れ、長期間の使用に対し安定性の高い潤滑剤を提供することを目的とする。また、本発明は、該潤滑剤を使用した潤滑特性および長期安定性に優れる磁気記録媒体を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、以下に示す本発明により達成される。

【0017】

本発明の第一は、超臨界流体状態の二酸化炭素（本明細書では、超臨界二酸化炭素と称する。）を用いた超臨界抽出法によるパーフルオロポリエーテルの精製方法に関する。

【0018】

本発明の第一の態様は、超臨界抽出法により、パーフルオロポリエーテル構造を有する化合物を含む潤滑剤を精製する方法であって、圧力容器内で、所定条件下において超臨界二酸化炭素からなる抽出媒体と前記潤滑剤を接触させ、前記潤滑剤に含まれるイオン性不純物を除去することを特徴とする精製方法である。この態様の精製方法は、所定条件が温度60℃、圧力20MPaで得られる超臨界二酸化炭素の密度（約0.7g/cm³）以下の密度となる温度および圧力で行われることを特徴とする。また、この態様の精製方法は、前記イオン性不純物が、ナトリウムイオン、カリウムイオン、塩素イオン、HCO₃⁻イオン、HSO₄⁻イオン、硫酸イオンなどであることを特徴とする。

【0019】

本発明の第二の態様は、超臨界抽出法により、パーフルオロポリエーテル構造を有する化合物を含む潤滑剤を精製する方法であって、圧力容器内で、所定条件下において超臨界二酸化炭素からなる抽出媒体と前記潤滑剤を接触させ、パーフルオロポリエーテル潤滑剤の成分から、前記潤滑剤に含まれる低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物を除去することを特徴とする精製方法である。この態様の精製方法は、前記所定条件が温度60℃、圧力16MPaで得

られる超臨界二酸化炭素の密度（約 0.6 g/cm^3 ）以下の密度となる温度および圧力であることを特徴とする。また、この態様の精製方法は、前記低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物が、末端基として CF_3 、 CF_2H 、 CF_2Cl などの低極性の基を含む化合物であることを特徴とする。

【0020】

本発明の第三の態様は、超臨界抽出法により、パーフルオロポリエーテル構造を有する化合物を含む潤滑剤を精製する方法であって、圧力容器内で、第一の条件下において超臨界二酸化炭素からなる抽出媒体と前記潤滑剤を接触させ、パーフルオロポリエーテル潤滑剤の成分から、前記潤滑剤に含まれる低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物を除去し、次いで第二の条件下において超臨界二酸化炭素からなる抽出媒体と低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物が除去された潤滑剤を接触させ、イオン性不純物を除去しつつ、精製されたパーフルオロポリエーテル潤滑剤を抽出し、これを回収することを特徴とする精製方法である。この態様の精製方法は、前記第一の条件が温度 60°C 、圧力 16 MPa で得られる超臨界二酸化炭素の密度（約 0.6 g/cm^3 ）以下の密度となる温度および圧力であり、前記第二の条件が温度 60°C 、圧力 20 MPa で得られる超臨界二酸化炭素の密度（約 0.7 g/cm^3 ）以下の密度となる温度および圧力であることを特徴とする。この態様の精製方法は、前記低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物が、末端基として CF_3 、 CF_2H 、 CF_2Cl などの低極性の基を含む化合物であり、前記イオン性不純物が、ナトリウムイオン、カリウムイオン、塩素イオン、 HCO_3^- イオン、 HSO_4^- イオン、硫酸イオンなどであることを特徴とする。

【0021】

本発明の第二は、上記第一の発明の、潤滑剤の精製方法により精製されたパーフルオロポリエーテル潤滑剤に関する。

【0022】

本発明の第三は、非磁性基板上に少なくとも非磁性下地層、磁性層、保護層および潤滑層を順次積層した磁気記録媒体であって、前記潤滑剤が上記本発明のパーフルオロポリエーテル潤滑剤であることを特徴とする磁気記録媒体に関する。

【 0 0 2 3 】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を説明する。まず、第一の発明について説明する。

第一の発明は、超臨界二酸化炭素を用いた超臨界抽出法によるパーフルオロポリエーテルの精製方法である。

【 0 0 2 4 】

超臨界流体は、わずかな温度および圧力の変化により、極希薄な低密度状態から液体に近い高密度な状態まで連続的に変化する。超臨界流体の溶質溶解能力はこの密度に依存するので、温度および圧力を制御することにより溶質溶解能力を自由に変化させることができる。

【 0 0 2 5 】

本発明の精製方法では、温度は 3 1℃ から 1 0 0℃ の範囲で実施可能である。また、圧力は 7. 4 M P a であればよいが、例えば上記温度範囲では 3 0 M P a 程度までの圧力範囲で実施が可能である。この範囲で二酸化炭素を超臨界状態に維持することができるからである。特に本発明では、温度範囲は 4 0℃ から 1 0 0℃ であることが好ましい。これは、温度が 4 0℃ 以下であると圧力のわずかな変動で超臨界二酸化炭素の溶解力が大きく変化するため制御が困難になるからであり、1 0 0℃ 以上では、圧力を大きく加えないと超臨界二酸化炭素の溶解力が変化しないため、制御に時間がかかるからである。これらの温度および圧力の範囲は、超臨界二酸化炭素の約 0. 4 g / c m³ ~ 約 0. 9 g / c m³ の密度範囲に相当する。本発明では、温度および圧力を制御し、表記範囲に応じた溶質溶解能力を自由に変化させることができる。従って、本発明では、温度および圧力を制御して、所望の密度、即ち所望の溶出能力を有する超臨界二酸化炭素の状態を形成し、この超臨界二酸化炭素とパーフルオロポリエーテル潤滑剤を接触させ、所望の潤滑剤成分を精製することができる。本発明の方法を用いれば、パーフルオロポリエーテルの分子量、官能基、または、潤滑剤に含まれる各化合物やイオンの極性等のわずかな性質の差を利用して、潤滑剤の精製を行うことができる。

【 0 0 2 6 】

本発明の精製方法は、除去する成分、抽出するべき成分に応じ、以下に説明す

る第一の態様から第三の態様に分けることができる。

【0027】

まず、本発明の第一の態様について説明する。本発明の第一の態様は、パーフルオロポリエーテル潤滑剤からイオン性不純物を除去するための精製方法である。

【0028】

潤滑剤にイオン性不純物が含まれると、このイオン性不純物が潤滑剤を分解させ、長期安定性に問題が生じる。従って、イオン性不純物を除去することにより、潤滑剤の分解を抑制して潤滑剤の長期安定性を確保する。潤滑剤のイオン性不純物の除去は、本発明の方法で使用する超臨界二酸化炭素の密度に上限を定め、この密度以下で抽出を行うことにより達成される。

【0029】

本発明で除去が可能なイオン性不純物は、金属イオン、例えばナトリウムイオン、カリウムイオンなど、無機イオン、例えば塩素イオン、 HCO_3 イオン、 HSO_4 イオン、硫酸イオンなどである。さらに本発明では、アンモニアイオン、シュウ酸イオン、蟻酸イオンのような有機物イオンも除去することができる。

【0030】

以下に第一の態様を具体的に説明する。第一の態様は、超臨界抽出法により、圧力容器内で、所定条件下において超臨界二酸化炭素からなる抽出媒体とパーフルオロポリエーテル潤滑剤を接触させ、パーフルオロポリエーテル潤滑剤から、潤滑剤に含まれるイオン性不純物を除去する精製方法である。さらに具体的には、この態様の精製方法は以下の工程を含む。

【0031】

- (a) 圧力容器内にパーフルオロポリエーテル潤滑剤を導入する工程、
- (b) 圧力容器に超臨界二酸化炭素を、所定の条件下で前記潤滑剤に接触させ、パーフルオロポリエーテル化合物を抽出する工程、および
- (c) 前記工程 (b) により得られたパーフルオロポリエーテル化合物を回収する工程。

【0032】

以下に各工程に沿ってこの態様を説明する。

本発明の方法は、超臨界二酸化炭素を抽出媒体として用いる超臨界抽出法である。本方法では、超臨界二酸化炭素が所定の条件下で極性成分に対する溶解度を低く抑えることができることを利用する。

【0033】

工程 (a)

工程 (a) では、圧力容器内に原料であるパーフルオロポリエーテル潤滑剤を導入する。圧力容器は、抽出媒体である超臨界二酸化炭素を導入するための導入部と、該媒体や抽出物を取り出すための出口部を少なくとも有し、容器内の圧力と温度を任意に制御できる制御部を有する。このような要求を満たす容器および装置は、例えば、入り口および出口を備えた肉厚のステンレス容器、超臨界二酸化炭素送液ポンプ（例えば日本分光（株）製、SCF-Get など）、全自動圧力調整弁（例えば日本分光（株）製、SCF-Bpg など）、通常のクロマトグラムに用いられるカラムオープン等を挙げることができる。圧力容器の容量などは、精製すべき潤滑剤に合わせて種々選択すればよく、本発明においてはとくに限定されない。

【0034】

本発明の精製法で利用できる潤滑剤は、パーフルオロポリエーテル系潤滑剤であり、例えばピペロニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、エステル基、アミノ基、シクロフォスファゼン基などの極性基が導入されたものを例として挙げることができる。具体的には、アウジモント社から市販されている「Fomblin Z tetraol」、AM3001等を挙げることができる。

このような原料の所定量を圧力容器の導入部を通して圧力容器内に導入する。

【0035】

工程 (b)

工程 (b) では、圧力容器内に導入された潤滑剤と、抽出媒体である超臨界二酸化炭素とを接触させ、パーフルオロポリエーテル化合物を抽出してイオン性不純物を除去する。

【0036】

抽出媒体は超臨界二酸化炭素である。この超臨界二酸化炭素を所定の流量で圧力容器に流しながら圧力容器内の潤滑剤原料と接触させる。

【0037】

本工程（b）は、冒頭で述べた温度および圧力の範囲で実施可能であるが、この範囲のうち所定の温度および圧力以下で抽出を行うことが好ましい。この温度および圧力、即ち本態様の上限の温度および圧力は、超臨界二酸化炭素の密度で約 0.7 g/cm^3 の状態を形成できるものであることが好ましい。具体的には、例えば 60°C 、 20 MPa 、 100°C 、 26 MPa などの温度および圧力である。このような条件以下で潤滑剤と超臨界二酸化炭素を接触させることにより、選択的にパーフルオロポリエーテル化合物の成分が抽出され、イオン性不純物が容器内の残留物中に残される。

【0038】

本工程の超臨界二酸化炭素の流量は、抽出条件や抽出すべき対象化合物に応じて変化するので特に限定されないが、潤滑剤と超臨界二酸化炭素とが十分に接触できる流量であることが好ましい。例えば流量は、潤滑剤 100 g あたり、 1 mL/分 から 100 mL/分 、好ましくは潤滑剤 100 g あたり 10 mL/分 から 50 mL/分 である。あまりに流量が遅いと、処理速度が遅くなるという問題が生じ、流量が早い場合は、抽出効率が落ちてしまい無駄に二酸化炭素を消費するという問題や、容器のサイズを大きくしなければ潤滑剤が精製されずに押し出されてしまうという問題が生じる。

【0039】

工程（c）

工程（c）では、抽出されたパーフルオロポリエーテル化合物を超臨界二酸化炭素と共に収集し、パーフルオロポリエーテル化合物を回収する。パーフルオロポリエーテル化合物と超臨界二酸化炭素は、圧力容器の出口部から取り出す。常温・常圧に戻すことによりそれぞれを分離し、精製されたパーフルオロポリエーテル潤滑剤を回収することができる。必要に応じて、二酸化炭素を回収し再利用することができる。

【0040】

上述のようにして、パーフルオロポリエーテル潤滑剤からイオン性不純物を除去し、潤滑剤を精製することができる。例えば、上記アウジモント社の潤滑剤の場合、ナトリウムイオン、カリウムイオン、塩素イオン、 HCO_3 イオン、 HSO_4 イオン、硫酸イオンなどのイオン性不純物を除去できる。

【 0 0 4 1 】

精製されたパーフルオロポリエーテル潤滑剤は、後述する本発明の磁気記録媒体の潤滑剤として使用することができる。本態様で精製された潤滑剤は、イオン性不純物が低減されているので、磁気記録媒体の潤滑層の材料として使用した場合、長期安定性に優れた磁気記録媒体を提供できる。

【 0 0 4 2 】

次に、本発明の第二の態様を説明する。本発明の第二の態様は、パーフルオロポリエーテル潤滑剤から低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物を除去することによりパーフルオロポリエーテル潤滑剤を精製する方法である。この第二の態様では、潤滑剤の末端基を選別することにより潤滑剤を精製する。パーフルオロポリエーテル潤滑剤において、保護層との密着性や結合性を高めるためには、保護層と密着性や結合性が高い末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物を多く含有する潤滑剤を用いることが有効である。このため、末端基に極性の低い基を有するパーフルオロポリエーテル化合物を含む潤滑剤の場合、保護層との密着性や結合性を高めるためには、これらを分別除去する必要がある。本態様は、このような場合の精製方法を提供する。本態様で除去できる化合物としては、例えば CF_3 、 CF_2Cl 、 CF_2H などの末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物が含まれる。

【 0 0 4 3 】

第二の態様を具体的に説明すると、第二の態様は、超臨界抽出法により、圧力容器内で、所定条件下において超臨界二酸化炭素からなる抽出媒体とパーフルオロポリエーテル潤滑剤を接触させ、この潤滑剤に含まれる低極性のパーフルオロポリエーテル成分を除去する精製方法である。さらに具体的には、この態様の精製方法は以下の工程を含む。

【 0 0 4 4 】

- (a) 圧力容器内にパーフルオロポリエーテル潤滑剤を導入する工程、
- (b) 圧力容器に超臨界二酸化炭素を、所定の条件下で前記潤滑剤に接触させ、低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物を抽出する工程、
- (c) 前記工程 (b) で残されたパーフルオロポリエーテル潤滑剤成分を回収する工程。

【0045】

以下に各工程に沿ってこの態様を説明する。

工程 (a) は、上記第一の態様で説明したとおりである。また、容器、精製すべき潤滑剤等も第一の態様で説明したとおりである。

【0046】

工程 (b)

工程 (b) では、圧力容器内に導入された潤滑剤と、抽出媒体である超臨界二酸化炭素とを接触させ、低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物を抽出して、これを除去する。

【0047】

抽出媒体は超臨界二酸化炭素である。この超臨界二酸化炭素を所定の流量で圧力容器に流しながら圧力容器内の潤滑剤原料と接触させる。

【0048】

本工程 (b) は、冒頭で述べた温度および圧力の範囲で実施が可能であるが、この範囲のうち所定の温度および圧力以下で抽出を行うことが好ましい。この温度および圧力、即ち本態様の上限の温度および圧力は、超臨界二酸化炭素の密度で約 0.6 g/cm^3 の状態を形成できるものであることが好ましい。具体的には、例えば 60°C で 15 から 17 MPa 、好ましくは同温度で 16 MPa 、 100°C で 20 MPa から 22 MPa 、好ましくは同温度で 22 MPa などの温度および圧力である。このような条件以下で潤滑剤と超臨界二酸化炭素を接触させることにより、選択的に低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物の成分が抽出され、除去される。精製された潤滑剤は、容器内に残される。

【0049】

本工程の超臨界二酸化炭素の流量は、抽出条件や抽出すべき対象化合物に応

じて変化するので特に限定されないが、潤滑剤と超臨界二酸化炭素とが十分に接触できる流量であることが好ましい。例えば流量は、潤滑剤 1 0 0 g あたり、1 mL / 分から 1 0 0 mL / 分、好ましくは潤滑剤 1 0 0 g あたり 1 0 mL / 分から 5 0 mL / 分である。あまりに流量が遅いと、処理速度が遅くなるという問題が生じ、流量が早い場合は、抽出効率が落ちてしまい無駄に二酸化炭素を消費するという問題や、容器のサイズを大きくしなければ潤滑剤が精製されずに押し出されてしまうという問題が生じる。

【 0 0 5 0 】

工程 (c)

工程 (c) では、容器内に残されたパーフルオロポリエーテル潤滑剤を回収する。パーフルオロポリエーテル潤滑剤は、超臨界二酸化炭素の供給を止め、圧力容器の温度および圧力を、常温・常圧に戻すことにより回収することができる。

【 0 0 5 1 】

上述のようにして、パーフルオロポリエーテル潤滑剤から低極性パーフルオロポリエーテル化合物を除去し、潤滑剤を精製することができる。

【 0 0 5 2 】

本態様で精製されたパーフルオロポリエーテル潤滑剤は、上記の第一の態様で説明した潤滑剤原料を用いた場合、ピペロニル基や水酸基などの極性の高い末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物を主に含む。

【 0 0 5 3 】

精製されたパーフルオロポリエーテル潤滑剤は、後述する本発明の磁気記録媒体の潤滑剤として使用することができる。本態様で精製された潤滑剤は、低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物が低減されているので、磁気記録媒体の潤滑層の材料として使用した場合、潤滑剤の密着性や結合性に優れた磁気記録媒体を提供できる。特に、本発明で精製された潤滑剤は、末端基に極性の低い基を有するパーフルオロポリエーテル化合物が除去されているので、同じ分子量の未精製の潤滑剤と比べた場合に、磁気記録媒体の保護層との密着性や結合性が高く、従って耐熱性に優れる潤滑層を形成することができる。

【 0 0 5 4 】

次に、本発明の第三の態様を説明する。本発明の第三の態様は、パーフルオロポリエーテル潤滑剤から低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物と、イオン性不純物の両方を除去することによりパーフルオロポリエーテル潤滑剤を精製する方法である。本態様は、1つの精製プロセスで低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物と、イオン性不純物の両方を除去することができる生産性の高い方法である。

【 0 0 5 5 】

本態様を具体的に説明すると、本態様は、超臨界抽出法により、圧力容器内で、第一の条件下において超臨界二酸化炭素からなる抽出媒体とパーフルオロポリエーテル潤滑剤を接触させ、パーフルオロポリエーテル化合物から、潤滑剤に含まれる低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物を抽出除去し、次いで第二の条件下において超臨界二酸化炭素からなる抽出媒体と、低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物が除去された潤滑剤を接触させ、イオン性不純物を除去しつつ、パーフルオロポリエーテル潤滑剤を抽出し、これを回収する精製方法である。より具体的には、この態様は以下の各工程を含む。

【 0 0 5 6 】

- (a) 圧力容器内にパーフルオロポリエーテル潤滑剤を導入する工程、
- (b) 圧力容器に超臨界二酸化炭素を、第一の条件下で前記潤滑剤に接触させ、低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物を抽出する工程、
- (c) 前記工程 (b) で残されたパーフルオロポリエーテル潤滑剤に、超臨界二酸化炭素を、第二の条件下で該潤滑剤に接触させ、パーフルオロポリエーテル潤滑剤を抽出し、これを回収する工程。

【 0 0 5 7 】

以下に各工程に沿ってこの態様を説明する。

工程 (a) は、上記第一の態様で説明したとおりである。また、容器、精製すべき潤滑剤等も第一の態様で説明したとおりである。

【 0 0 5 8 】

工程 (b)

工程 (b) では、第一の条件下で、圧力容器内に導入された潤滑剤と、抽出媒

体である超臨界二酸化炭素とを接触させ、低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物を抽出して、これを除去する。上記第一の発明で説明した潤滑剤を原料とした場合、例えば CF_3 、 CF_2Cl 、 CF_2H などの末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物が除去される。

【0059】

抽出媒体は超臨界二酸化炭素である。この超臨界二酸化炭素を所定の流量で圧力容器に流しながら圧力容器内の潤滑剤原料と接触させる。

【0060】

本工程（b）では、第一の条件下で抽出を行う。第一の条件は、冒頭で述べた温度および圧力の範囲であるが、その範囲のうち超臨界二酸化炭素の密度で約 0.6 g/cm^3 の状態を形成できる温度および圧力を越えない範囲であることが好ましい。この上限は、具体的には、例えば 60°C で 15 から 17 MPa 、好ましくは同温度で 16 MPa 、 100°C で 20 MPa から 22 MPa 、好ましくは同温度で 22 MPa などの温度および圧力である。このような条件で潤滑剤と超臨界二酸化炭素を接触させることにより、選択的に低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物の成分が抽出される。

【0061】

本工程の超臨界二酸化炭素の流量は、抽出条件や抽出すべき対象化合物に応じて変化するので特に限定されないが、潤滑剤と超臨界二酸化炭素とが十分に接触できる流量であることが好ましい。例えば流量は、潤滑剤 100 g あたり、 1 mL/分 から 100 mL/分 、好ましくは潤滑剤 100 g あたり 10 mL/分 から 50 mL/分 である。あまりに流量が遅いと、処理速度が遅くなるという問題が生じ、流量が早い場合は、抽出効率が落ちてしまい無駄に二酸化炭素を消費するという問題や、容器のサイズを大きくしなければ潤滑剤が精製されずに押し出されてしまうという問題が生じる。

【0062】

この操作により、容器内に高極性の基を有するパーフルオロポリエーテル化合物等が容器内に残される。

【0063】

工程 (c)

工程 (c) では、圧力容器内に残された潤滑剤成分と、抽出媒体である超臨界二酸化炭素とを接触させ、より極性の高い末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物を抽出する。

【 0 0 6 4 】

抽出媒体は超臨界二酸化炭素である。この超臨界二酸化炭素を所定の流量で圧力容器に流しながら圧力容器内の潤滑剤原料と接触させる。

【 0 0 6 5 】

本工程 (c) では、第二の条件下で抽出を行う。第二の条件は、冒頭で述べた温度および圧力の範囲であり、且つ、超臨界二酸化炭素の密度で約 0.7 g/cm^3 の状態を形成できる温度および圧力を超えない範囲であることが好ましい。この上限は、具体的には、例えば 60°C 、 20 MPa 、または 100°C 、 26 MPa の温度および圧力である。なお、工程 (c) では、先の工程 (b) で抽出される化合物よりも極性の高い末端基を有するパーフルオロポリエーテルを抽出するので、上記第二の条件と共に、上記工程 (b) で述べた上限の値以上の温度および圧力という条件も具備することが好ましい。即ち、工程 (c) の第二の条件は、超臨界二酸化炭素の密度で約 0.6 g/cm^3 の状態を形成できる温度および圧力以上であり、且つ、超臨界二酸化炭素の密度で約 0.7 g/cm^3 の状態を形成できる温度および圧力以下の条件であることが最も好ましい。

【 0 0 6 6 】

このような条件以下で潤滑剤と超臨界二酸化炭素を接触させることにより、選択的にパーフルオロポリエーテル化合物の成分が抽出され、イオン性不純物などが容器内の残留物中に残される。

【 0 0 6 7 】

本工程の超臨界二酸化炭素の流量は、抽出条件や抽出すべき対象化合物に応じて変化するので特に限定されないが、潤滑剤と超臨界二酸化炭素とが十分に接触できる流量であることが好ましい。例えば流量は、潤滑剤 100 g あたり、 1 mL/分 から 100 mL/分 、好ましくは潤滑剤 100 g あたり 10 mL/分 から 50 mL/分 である。あまりに流量が遅いと、処理速度が遅くなるという問題

が生じ、流量が早い場合は、抽出効率が落ちてしまい無駄に二酸化炭素を消費するという問題や、容器のサイズを大きくしなければ潤滑剤が精製されずに押し出されてしまうという問題が生じる。

【0068】

工程(c)では、さらに、抽出されたパーフルオロポリエーテル化合物を超臨界二酸化炭素と共に収集し、パーフルオロポリエーテル化合物を回収する。パーフルオロポリエーテル化合物と超臨界二酸化炭素は、圧力容器の出口部から取り出し、常温・常圧に戻すことによりそれぞれ分離することができる。分離されたパーフルオロポリエーテル化合物を回収し、精製されたパーフルオロポリエーテル潤滑剤が得られる。必要に応じて、二酸化炭素を回収し再利用することができる。

【0069】

上述のようにして、パーフルオロポリエーテル潤滑剤からイオン性不純物や低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物を除去し、潤滑剤を精製することができる。

【0070】

本態様で精製されたパーフルオロポリエーテル潤滑剤は、上記の第一の態様で説明した潤滑剤原料を用いた場合、ピペロニル基や水酸基などのより極性の高い末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物を主に含み、且つ、ナトリウムイオン、カリウムイオン、塩素イオン、 HCO_3 イオン、 HSO_4 イオン、硫酸イオンなどのイオン性不純物が除去されたものとなる。

【0071】

精製されたパーフルオロポリエーテル潤滑剤は、後述する本発明の磁気記録媒体の潤滑剤として使用することができる。本態様で精製された潤滑剤は、低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物が低減され、且つ、イオン性不純物も除去されているので、磁気記録媒体の潤滑層の材料として使用した場合、保護層との密着性および結合性が高く、従って耐熱性に優れ、さらに長期安定性に優れた磁気記録媒体を提供できる。

【0072】

また、本発明は、カラムのような充填剤を用いる分離手段によって潤滑剤を精製する精製方法ではないので、安価であり、耐久性にも優れ、結果として生産性に優れる。特に本発明の方法は後述する実施例に記載のように少量から多量の潤滑剤を精製することができる汎用的な方法である。また、本発明の方法を用いれば、パーフルオロポリエーテルの分子量、官能基、または、潤滑剤に含まれる各化合物やイオンの極性等のわずかな性質の差を利用して、潤滑剤の精製を行うことができる。さらに、本発明の精製方法は、容器などを適切に選択することによりバッチ式および連続式に適用することが可能である。

【0073】

次に、第二の発明について説明する。

第二の発明は、上記の第一の発明で精製された潤滑剤、特に磁気記録媒体用潤滑剤ある。より詳しくは、本発明の潤滑剤は、潤滑剤のイオン性不純物が除去された潤滑剤、極性の低い末端基を有するパーフルオロポリエーテル成分を除去した潤滑剤、または、イオン性不純物と極性の低い末端基を有するパーフルオロポリエーテル成分を除去した潤滑剤である。

【0074】

本発明の潤滑剤は、パーフルオロポリエーテル分子の末端基の極性の違い、イオン性不純物の極性とパーフルオロポリエーテル化合物の極性の違いなどからパーフルオロポリエーテル化合物を選別することにより極性の高い末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物の含量を高めた潤滑剤である。このため、保護層との密着性および結合性が高められ、結果としてスピンマイグレーションが抑制され、且つ、熱による潤滑剤の蒸発が防止される。

【0075】

さらに、本発明の潤滑剤は、潤滑剤の分解の原因となるイオン性不純物が除去されるため、潤滑剤の分解が抑制され、結果として潤滑剤の長期安定性が確保される。本発明の潤滑剤のイオン性不純物としては、第一の発明で説明した潤滑剤の場合、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 等のイオンが挙げられる。

【0076】

次に、第三の発明について説明する。

第三の発明は、上記本発明の潤滑剤を使用した磁気記録媒体である。

【0077】

以下に、本発明を図面を参照して説明するが、以下の説明は一実施形態であり、本発明はこれに限定されない。

【0078】

図1は、本発明の垂直磁気記録媒体の概略断面図である。図1に示されるように、本発明の垂直磁気記録媒体は、基板上に、少なくとも非磁性下地層3、磁気記録層4、保護層5および液体潤滑剤層6を順次積層した構造を有する。

【0079】

本発明では、図1に示すように基板は、メッキ層2（例えばニッケルーリン（Ni-P）メッキ層）を無電界メッキなどで非磁性基板1上に形成したものであることが好ましい（本明細書では、非磁性基板1とメッキ層2を合わせて基板と称する）。

【0080】

本発明において、非磁性基板1は、従来から磁気記録媒体に用いられている材料で形成される。例えば、基板1の材料としてアルミニウム（Al）合金、強化ガラス、結晶化ガラス、プラスチック基板などを用いることができる。

【0081】

この基板上に非磁性下地層3、磁性層4、保護層5および液体潤滑剤層6を順次形成し、磁気記録媒体とする。

【0082】

上記非磁性下地層3、磁性層4および保護層5は、従来から使用されている材料を使用することができる。具体的には、非磁性下地層3は、例えばCrよりなる下地層であり、磁性層4はCo合金、例えば強磁性合金であるCo-Cr-Ta、Co-Cr-Ptなどからなり、保護層5は、例えばカーボン保護層などである。

【0083】

液体潤滑剤層6は、本発明の精製方法により精製されたパーフルオロポリエー

テル系潤滑剤を用いる。

【0084】

本発明の磁気記録媒体を図1により説明したが、この構造は一例であり、磁気記録媒体の目的に応じて種々の変更が可能である。また、形状は本発明の磁気記録媒体を使用する機器に合わせることができ、特に限定されない。例えば、HDDに使用されるような円盤状磁気記録媒体が挙げられる。

【0085】

本発明による磁気記録媒体の製造方法は、上記のような基板を用い、この基板上に非磁性下地層3をコートし、その上に磁性層4および保護層5を順次形成する。この後、本発明の潤滑剤を前記保護層5の表面に塗布する。

【0086】

本発明においては、前記非磁性下地層3がCr層であり、前記磁性層4がCo合金層であることが好ましい。

【0087】

非磁性下地層3、磁性層4および保護膜5は、これらが例えばCr非磁性下地層、Co磁性合金層およびカーボン保護膜である場合、DCスパッタ法によって形成することができる。また、保護層5がカーボン保護層である場合、通常のグラファイトを主体としたカーボン保護層であってもDLC保護層であってもよい。また、潤滑剤層6は、ディップコート法、スピコート法等により塗布することができる。これらの非磁性下地層3、磁性層4、保護層5および潤滑剤層6の厚さや、成膜の条件は通常の磁気記録媒体で用いられる条件をそのまま用いることができる。なお、上記の構成は本発明を限定するものではない。

【0088】

【実施例】

以下に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。また、以下の実施例では、パーフルオロポリエーテル潤滑剤として、アウジモント社から市販されている「Fomblin Z tetraol」（以下、Z-tetraolと称する）と「AM3001」を例にとった。

【0089】

実施例 1

内部容積 80 mL の抽出容器（入り口および出口を備えた肉厚のステンレス容器）を用い、これに潤滑剤（Z-tetraol）40 g を注入し、超臨界二酸化炭素を送液量 8 mL/分 で流した。温度を 60℃ に固定し、圧力を経過時間で変化させ、各圧力段階で分画し、表 1 に示す抽出成分 ZT60-1 から ZT60-10 を得た。表 1 には、圧力と経過時間を併せて示した。

【0090】

【表 1】

表 1 60℃における Z-tetraol の抽出

試料	圧力 (MPa)	時間 (分)	重量 (g)
ZT60-1	10.0→11.0→11.5→12.0→ 12.5→13.0	7→5→5→5→5→20	3.51
ZT60-2	14.0	20	4.12
ZT60-3	15.0	20	5.38
ZT60-4	16.0	20	7.27
ZT60-5	17.0	20	6.40
ZT60-6	18.0	20	4.31
ZT60-7	19.0→20.0	10→10	3.01
ZT60-8	22.0→24.0→26.0	10→5→5	2.25
ZT60-9	28.0→30.0	10→20	2.25
ZT60-10	残渣	—	1.03
総量			39.53

【0091】

実施例 2

実施例 1 と同じ容器を用い、同量の送液量で潤滑剤（Z-tetraol）40 g を注入した。温度を 100℃ に固定し、圧力を経過時間で変化させ、各圧力段階で分画し、表 2 に示す抽出成分 ZT100-1 から ZT100-11 を得た。表 2 には、圧力と経過時間を併せて示した。

【0092】

【表2】

表2 100℃におけるZ-tetraolの抽出

試料	圧力 (MPa)	時間 (分)	重量 (g)
ZT100-1	10.0→11.0→12.0→13.0→14.0→ 15.0→16.0→17.0→18.0	5→5→5→5→5→5→ 5→5→5	0.78
ZT100-2	19.0	20	2.31
ZT100-3	20.0	20	3.32
ZT100-4	21.0	20	4.24
ZT100-5	22.0	20	6.27
ZT100-6	23.0	20	7.32
ZT100-7	24.0	20	6.80
ZT100-8	25.0	20	3.41
ZT100-9	26.0	20	1.76
ZT100-10	27.0→30.0	3→20	1.45
ZT100-11	残渣	—	0.71
総量			38.36

【0093】

実施例3

実施例1と同じ容器を用い、同量の送液量で潤滑剤（AM3001）40gを注入した。温度を60℃に固定し、圧力を経過時間で変化させ、各圧力段階で分画し、表3に示す抽出成分AM60-1からAM60-3を得た。表3には、圧力と経過時間を併せて示した。

【0094】

【表3】

表3 60℃におけるAM3001の抽出

試料	圧力 (MPa)	時間 (分)	重量 (g)
AM60-1	13.0	40	16.5
AM60-2	19.0	30	16.3
AM60-3	残渣	—	6.0
総量			38.8

【0095】

実施例 4

実施例 1 と同じ容器を用い、同量の送液量で潤滑剤 (AM3001) 40 g を注入した。温度を 65℃ に固定し、圧力を経過時間で変化させ、各圧力段階で分画し、表 4 に示す抽出成分 AM65-1 から AM65-3 を得た。表 3 には、圧力と経過時間を併せて示した。

【0096】

【表 4】

表 4 65℃ における AM3001 の抽出

試料	圧力 (MPa)	時間 (分)	重量 (g)
AM65-1	13.0	40	12.0
AM65-2	19.0	30	15.5
AM65-3	残渣	—	12.3
総量			39.8

【0097】

実施例 5

内部容積 450 mL の抽出容器 (入り口および出口を備えた肉厚のステンレス容器) を用い、これに潤滑剤 (AM3001) 250 g を注入し、超臨界二酸化炭素を送液量 20 mL/分 で流した。温度を 63℃ に固定し、14.5 MPa の圧力に 60 分間保持し、この間に抽出された画分 100 g を除去した。この後、圧力を 16 MPa に上げ、この圧力に 40 分間保持して目的成分 100 g を得た。この目的成分の分子量を GPC 法で測定した結果、数平均分子量 (M_n) 3400、重量平均分子量 (M_w) 3900 の潤滑剤を得た。

【0098】

また、精製前の試料および精製後 (上記の目的成分) のイオン性不純物の量をイオンクロマトグラフィーにより測定したところ、ナトリウムイオンの量は 1.4 ppm から 0.3 ppm へ減少し、カリウムイオンの量は 1.0 ppm から 0.05 ppm へ減少し、硫酸イオン (HSO_4 イオン) の量は 0.03 ppm から 0.01 ppm 以下 (検出されず) へ減少し、塩素イオンの量は、0.07 ppm から 0.04 ppm へ減少した。アンモニアイオン、硝酸イオン、蟻酸イオ

ン、シュウ酸イオンについては、未精製および精製後の両試料中でほとんど検出されなかった。

【0099】

比較例 1

比較例 1 では、市販品の AM3001 潤滑剤を精製せずにそのまま用いて、下記評価に示す各種分析を行った。

【0100】

比較例 2

AM3001 潤滑剤 40 g を酢酸ブチル 40 g と、60℃（固定）で 30 分間攪拌し、その後 12 時間静置して分液ロートで下層部分を分離した。この下層部分に残存している酢酸ブチルをエバポレータで除去し、精製潤滑剤（酢酸ブチル精製 AM）20 g を得た。

【0101】

評価

1. 飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）による分析結果
潤滑剤を塗布していない磁気記録媒体表面に、実施例 1 および実施例 2 の各抽出画分、並びに比較例 1 の試料を数 μ g 滴下し、その表面を TOF-SIMS で測定した。結果を表 5 に示す。表 5 は、各抽出画分または試料で検出された各種フラグメントのうち、陽イオンおよび陰イオンのフラグメントを示した。また、各数値はこれらフラグメントの量を表す。なお、数値は、TOF-SIMS で単位時間に検出されたフラグメントの量（カウント数）である。

【0102】

【表 5】

表 5 イオンの検出結果 (TOF-SIMS)

成分	陽イオン		陰イオン		
	K	Na	Cl	HCO ₃	HSO ₄
未精製 ZT	45684	925	1793	57	462
ZT60-1	304	56	3110	11	20
ZT60-2	220	42	2040	3	39
ZT60-3	171	20	1381	5	19
ZT60-4	136	14	289	3	24
ZT60-5	214	24	144	14	36
ZT60-6	425	22	259	4	34
ZT60-7	1211	51	193	9	21
ZT60-8	6154	190	264	7	42
ZT60-9	7157	333	519	15	74
ZT60-10	107611	3269	2236	115	353
ZT100-1	7261	215	5399	15	79
ZT100-2	736	40	3544	5	18
ZT100-3	350	16	2624	4	17
ZT100-4	433	32	2154	7	25
ZT100-5	552	20	937	2	23
ZT100-6	531	15	340	4	27
ZT100-7	349	7	263	0	25
ZT100-8	387	19	261	5	25
ZT100-9	1563	28	204	6	21
ZT100-10	4574	69	455	12	40
ZT100-11	102855	4584	2060	161	452

【0103】

表からわかるように、陽イオンのフラグメントは高圧力側で抽出された画分と、抽出残渣で多く検出されている。また、陰イオンのフラグメント (HCO₃、HSO₄ および Cl) に関しては、HCO₃ と HSO₄ は抽出残渣で多く検出され、Cl は、高圧力側抽出画分その他、低圧力側抽出画分 (ZT60-1~ZT60-3、ZT100-1~ZT100-4) でも検出された。ここで、ZT60-1~ZT60-3 および ZT100-1~ZT100-4 では、Cl フラグメントと同時に CF₂Cl のフラグメントも検出されたが、高圧力抽出画分および

抽出残渣 (Z T 6 0 - 9、Z T 6 0 - 1 0 および Z T 1 0 0 - 1 1) では、 CF_2Cl フラグメントは検出されなかった。従って、Z T 6 0 - 9、Z T 6 0 - 1 0 および Z T 1 0 0 - 1 1 の Cl フラグメントは、塩素イオンに起因するものであり、一方、Z T 6 0 - 1 ~ Z T 6 0 - 3 および Z T 1 0 0 - 1 ~ Z T 1 0 0 - 4 の Cl フラグメントは、 CF_2Cl 基を含む潤滑剤化合物に由来するフラグメントであると考えられる。

【0104】

以上の結果から、二酸化炭素の圧力を 60°C 、 20MPa 以上で抽出を行うとナトリウム、カリウム、 Cl イオン、 HSO_4 イオンなどが共に抽出され、潤滑剤として好ましくない状態となることがわかる。また、 100°C 、 26MPa 以上で抽出した場合も同様の結果となることがわかる。これらの温度および圧力の二酸化炭素は、共に約 $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ の密度であり、本発明では、この条件以上の密度の超臨界二酸化炭素は、パーフルオロポリエーテル潤滑剤中のイオン性不純物を溶解すると考えられる。このことから、本発明でパーフルオロポリエーテル潤滑剤中のイオン性不純物を除去するには、超臨界二酸化炭素を用い、 60°C 、 20MPa 以下または 100°C 、 26MPa 以下の超臨界二酸化炭素の密度 (即ち、約 $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の密度) に相当する条件以下の条件で超臨界抽出を行うことが好ましい。

【0105】

また、 Cl フラグメントの挙動から、低圧力側の抽出画分には潤滑剤の末端基に CF_2Cl (低極性の基) を有する、低極性のパーフルオロポリエーテル化合物が含まれることがわかる。従って、 60°C 、 16MPa 程度または 100°C 、 22MPa 程度までの状態の超臨界二酸化炭素 (約 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$) で抽出された画分には低極性のパーフルオロポリエーテル化合物が多く含まれると考えられる。このことから、本発明でパーフルオロポリエーテル潤滑剤中の低極性パーフルオロポリエーテル化合物を除去するには、超臨界二酸化炭素を用い、 60°C で 15 から 17MPa 、好ましくは同温度で 16MPa 、 100°C で 20MPa から 22MPa 、好ましくは同温度で 22MPa の超臨界二酸化炭素の密度 (即ち、約 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の密度) に相当する条件下で超臨界抽出を行うこと

が特に好ましい。

【0106】

さらに以上の結果を総合すると、イオン性不純物を除去するためには、60℃、20MPa以下または100℃、26MPa以下の超臨界二酸化炭素の密度（約0.7g/cm³以下の密度）に相当する条件下で、超臨界抽出を行えばよいことがわかる。また、低極性のパーフルオロポリエーテル化合物を低減する場合には、例えば60℃で15から17MPa、好ましくは同温度で16MPa、100℃で20MPaから22MPa、好ましくは同温度で22MPaの超臨界二酸化炭素の密度（約0.6g/cm³以下の密度）に相当する条件下で超臨界抽出を行えばよいことがわかる。さらに、イオン性不純物および低極性のパーフルオロポリエーテル化合物の除去されたパーフルオロポリエーテル潤滑剤を得るには、まず、超臨界二酸化炭素を用い、例えば60℃で15から17MPa、好ましくは同温度で16MPa、100℃で20MPaから22MPa、好ましくは同温度で22MPaの超臨界二酸化炭素の密度（約0.6g/cm³以下の密度）に相当する条件下で超臨界抽出を行い、次いで、60℃、20MPa以下または100℃、26MPa以下の超臨界二酸化炭素の密度（約0.7g/cm³以下の密度）に相当する条件下で、超臨界抽出を行えばよい。

【0107】

上記のような抽出が可能となる理由は、超臨界二酸化炭素の特徴として、第一に無極性の溶媒であること、第二に温度や圧力を変化することで密度が約0.4g/cm³から0.9g/cm³へ連続的に大きく変化し、それに伴って溶解力が上昇することがあげられる。従って、超臨界二酸化炭素に対する目的の潤滑剤成分およびイオンの溶解性の違いを利用して、上記のイオン性不純物以外のイオン性不純物、例えば金属イオン、アンモニアイオン、シュウ酸イオン、蟻酸イオンのような有機物イオンを分離することも可能である。

【0108】

2. 潤滑剤の特性の測定

分子量測定、超臨界クロマトグラフィー（SFC）法による測定、熱重量分析（TG）法による潤滑剤の10%減量時の温度の測定、および磁気記録媒体のス

ピンオフ試験を行った。

【0109】

(i) 分子量測定

実施例4のAM65-2、実施例3のAM60-2、比較例1の未精製AM、および、比較例2の酢酸ブチル精製AMの各試料について分子量の測定を行った。分子量の測定は、公知のGPC法を用いて行い、数平均分子量 (M_n) および重量平均分子量 (M_w) を求めた。結果を表6に示した。

【0110】

(ii) 超臨界クロマトグラフィー (SFC) 法による末端基の測定

上記実施例4の潤滑剤画分 (AM65-2) をSFCにかけた。条件は以下の通りであった。

移動相：45℃、20MPaの CO_2 、流速3mL/分、

試料注入量：5 μ g、

検出器：ELSD、

シリカゲルカラムを使用。

【0111】

測定の結果、図2に示すクロマトグラムが得られた。このクロマトグラムの第一ピークに相当する画分を分取し、TOF-SIMSにより分析したところ、分取前の材料に比べ、 CF_2Cl 、 CF_2H 等のフラグメントが強く現れ、極性の高いパーフルオロポリエーテル化合物の末端基であるピペロニル基に基づくフラグメントは極端に弱く現れた。このことから、SFC法で現れる第一ピークは、極性の弱い末端基を持つ潤滑剤分子に基づくことがわかる。なお、TOF-SIMS法では、 CF_3 フラグメントは潤滑剤の主鎖からも発生されるため、 CF_3 で終端された潤滑剤成分の有無については不明であるが、存在している場合にはSFCの性質から第一ピークに含まれると判断される。AM65-2の第一ピークの全ピークに対する面積比を算出した。

【0112】

実施例4のAM65-2の他、実施例3のAM60-2、比較例1の未精製AM、および、比較例2の酢酸ブチル精製AMの各試料について、第一ピークの全

ピークに対する面積比を算出した。これらの結果を表6に示した。

【0113】

(iii) 熱重量分析 (TG) 法による潤滑剤の10%減量時の温度の測定

加熱による潤滑剤の減量を測定するためTG法で分析を行った。実施例4のAM65-2、実施例3のAM60-2、比較例1の未精製AM、および、比較例2の酢酸ブチル精製AMの各試料について、各試料を加熱し、潤滑剤が10重量%減量した時点の温度をTG法により測定し、記録した。結果を表6に示した。

【0114】

(iv) 磁気記録媒体のスピンオフ試験

実施例4のAM65-2、実施例3のAM60-2、比較例1の未精製AM、および、比較例2の酢酸ブチル精製AMの各試料についてスピンオフ試験を行った。

【0115】

非磁性基板上 (材料: Al/Mg合金からなるAl合金) に、無電界メッキによりNi-Pメッキを施してメッキ層を形成した後、その表面をポリッシュで研磨した。次いで、ダイヤモンドスラリーを使用したテクスチャーにより、ほぼ同心円状の溝を表面粗さ (Ra) が0.8nmになるように作製した。この基板を洗浄後、通常用いられるスパッタ装置内で、Crの非磁性下地層を形成し、さらにCo、Cr、Ta、Ptを含む磁性層、層厚8nmの窒素添加されたアモルファスカーボン (a-C:N) の保護層をCVD法により形成した。これにより直径95mmの磁気記録媒体基板を得た。この磁気記録媒体基板に、膜厚1.6nmになるようにディップ法で潤滑剤を塗布し、磁気記録媒体を得た。潤滑剤試料として、上記4試料を使用した。

【0116】

スピンオフ試験は、上記のように調製した磁気記録媒体を、温度55℃、相対湿度80%の環境下において、 7200min^{-1} で120時間回転させることにより行った。CSS領域である半径18mmの膜厚を、試験開始前および試験開始後で測定し、膜厚の変動量 (%) を求めた。結果を表6に示した。

【0117】

【表 6】

表 6 各種潤滑剤の特性

	Mn	Mw	SFC 第一 ピーク面積比	TG法による潤滑剤 の 10%減量温度 (℃)	Spin-off 試験後の 膜厚変動
未精製 AM	3000	3900	14%	302	-14%
AM60-2	3500	4700	6%	334	-4%
AM65-2	3100	3600	7%	324	-10%
酢酸ブチル 精製 AM	3900	4800	18%	329	-10%

【0118】

表 6 に示されるように、本発明の方法で精製された AM 6 0 - 2 および AM 6 5 - 2 は、SFC の第一ピークの面積比が、未精製の AM に比べて半分以上となっている。このことから、潤滑剤分子の末端基の極性の小さい成分が減少していることがわかる。

【0119】

さらに、AM 6 0 - 2 および AM 6 5 - 2 の分子量は、酢酸ブチル精製 AM に比べ小さいが、潤滑剤の 10%減量温度、スピノフ試験の結果は酢酸ブチル精製 AM と同程度であった。従って、本発明の方法により精製された潤滑剤は、低分子量でありながら結合性が高いという特性を有する。これは、潤滑剤末端基の極性が低い成分が除去された結果である。

【0120】

本発明の方法で精製された潤滑剤を使用した磁気記録媒体は、磁気ヘッドの浮上高さが低くても、磁気ヘッドへ与える影響を少なくすることが可能である。従って、本発明の潤滑剤を使用した磁気記録媒体は、長期安定性に優れた磁気記録媒体となりうる。

【0121】

【発明の効果】

本発明によれば、超臨界二酸化炭素抽出に使用する二酸化炭素の状態を制御することにより、イオン性不純物の除去と、極性の低い末端基を有するパーフルオロポリエーテル成分の除去を少なくとも一方または両方同時に実現できる生産性

の高い潤滑剤精製方法が提供できる。さらに、本発明によれば、上記精製方法により、低分子量で結合性の高い潤滑剤を提供できる。また、本発明の方法で精製された潤滑剤を磁気記録媒体に使用することにより、固定磁気記録装置の磁気記録媒体の潤滑特性を向上させることができ、長期安定性に優れた磁気記録媒体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の磁気記録媒体の概略断面図である。

【図 2】

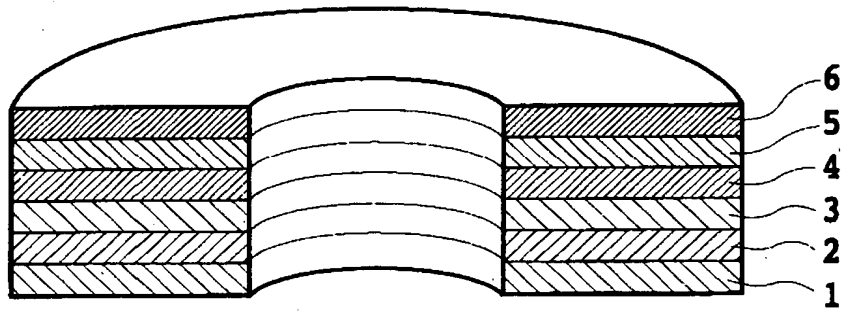
潤滑剤 AM 6 5 - 2 の S F C 溶出グラフである。

【符号の説明】

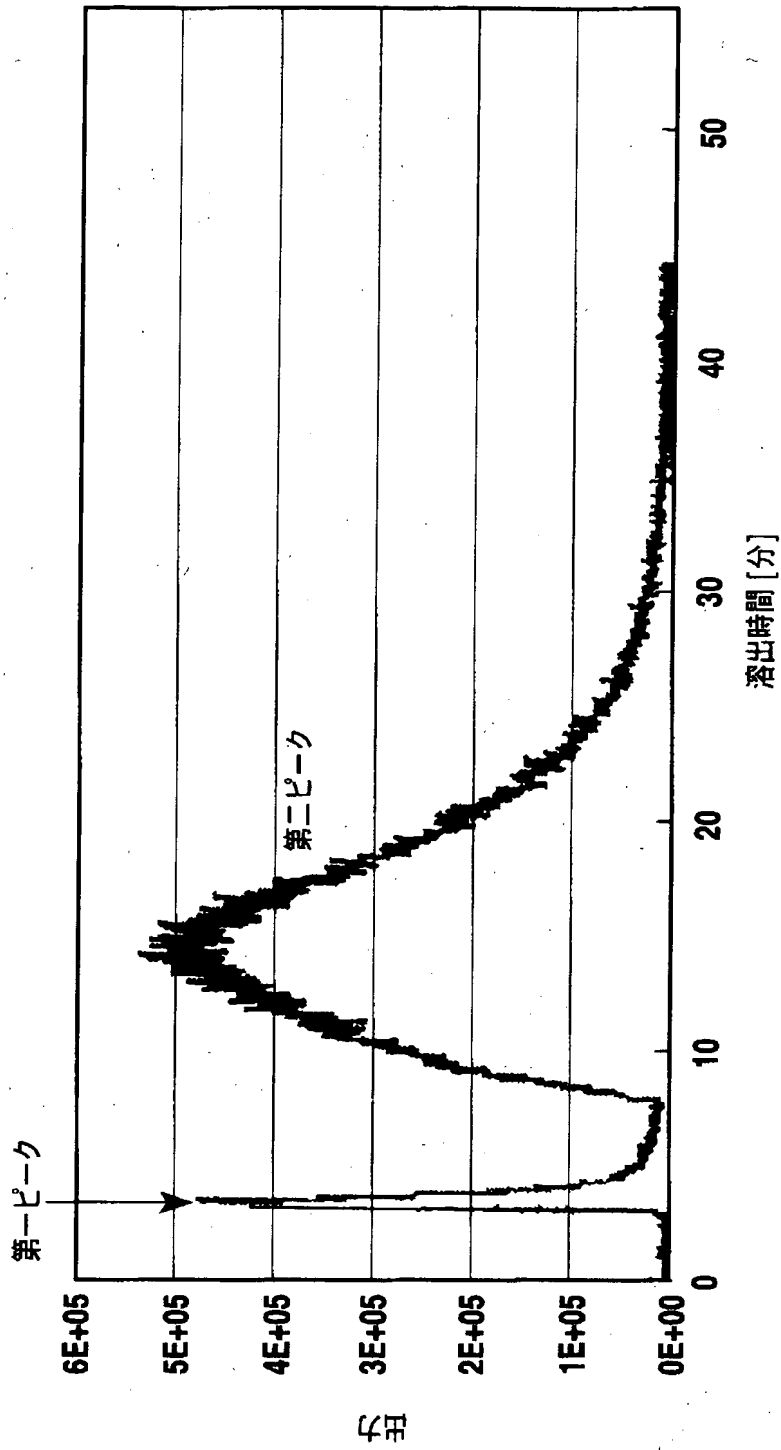
- 1 非磁性基板
- 2 メッキ層
- 3 非磁性下地層
- 4 磁気記録層
- 5 保護層
- 6 液体潤滑剤層

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、潤滑特性に優れ、長期間の使用に対し安定性の高い、磁気記録媒体に使用可能な潤滑剤の精製方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、超臨界抽出法により、パーフルオロポリエーテル構造を有する化合物を含む潤滑剤を精製する方法に関する。本発明の方法は、圧力容器内で、所定条件下において超臨界二酸化炭素からなる抽出媒体と前記潤滑剤を接触させ、パーフルオロポリエーテル潤滑剤から前記潤滑剤に含まれるイオン性不純物や低極性の末端基を有するパーフルオロポリエーテル化合物を除去する、パーフルオロポリエーテル潤滑剤の精製方法である。さらに本発明は、該方法により精製された潤滑剤に関する。また、本発明は、該潤滑剤を使用した磁気記録媒体に関する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005234]

1. 変更年月日 1990年 9月 5日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
氏 名 富士電機株式会社